

WO 03/080538

1/PRTS

DT Rec'd PCT/PTO 10/507364
20 SEP 2004

Beschreibung

Verbundkeramikkörper sowie Verfahren zum Herstellen eines solchen

Die Erfindung bezieht sich auf einen Verbundkeramikkörper, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, umfassend faserverstärkten kohlenstoffhaltigen Kernbereich sowie SiC enthaltenden Oberflächenbereich. Ferner bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundkeramikkörpers, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird.


Aus der DE 198 34 571 C2 ist ein Verfahren zur Herstellung von Körpern aus faserverstärkten C/C-Vorkörpern mit einer porösen Kohlenstoff-Matrix bekannt, bei dem der durch Pyrolyse faserverstärkte Vorkörper mit schmelzflüssigem Silizium infiltriert wird. In den Poren kann sich dabei das flüssige Silizium einlagern, um die gewünschte Härte in der Oberflächenschicht des so hergestellten CMC (keramisches Matrix-Verbundmaterial)-Körpers herzustellen.

In der DE 44 38 455 C1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Reibereinheit mittels Infiltration eines porösen Kohlenstoffkörpers mit flüssigem Silizium beschrieben, wobei der poröse Kohlenstoffkörper derart strukturiert ist, dass in definierten Innen- und/oder Außenbereichen Hohlräume und/oder Ausnehmungen zur Kühlung und/oder Versteifung gebildet werden, die nach der Keramisierung in ihrer Form und Größe beibehalten werden.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/080538

 PCT/EP 03/03041
PCT/EP03/03041

2

Entsprechende aus CMC-Werkstoffen bestehende Körper können für Brems scheiben benutzt werden, wie diese in der DE 42 37 655 A1 oder EP 071 214 B1 beschrieben sind.

Aus der JP 0003199172 AA ist ein beschichtetes kohlenstofffaserverstärktes Verbundmaterial bekannt, wobei die Kohlefasern in einer Matrix vorliegen, die im mittleren Teil aus Kohlenstoff und im Oberflächenbereich aus Carbiden besteht. Ausschließlich im Oberflächenbereich verläuft dabei der Übergang vom Inneren zum Äußeren kontinuierlich oder nahezu kontinuierlich.

Die DE 198 05 868 A1 bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Faserverbundwerkstoffes, wobei eine Faserbeschichtung Verwendung findet, deren Qualität von außen nach innen gesteigert wird, um einen Gradientenwerkstoff zu gewinnen. Hierzu werden in eine Pressform Pressmassen unterschiedlicher Beschichtungsqualität eingebracht, wobei die äußeren Schichten vollständig aus Siliziumcarbid bestehen können. Ferner können sowohl Faserqualität als auch Faserlänge variieren. Die verwendeten Verstärkungsfasern selbst bestehen aus einem Kern mit einer Beschichtung aus Pyrokohlenstoff und einer äußeren Schicht aus pyrolysierbarem Bindemittel, das durch Pyrolyse in Kohlenstoff umgewandelt. Eine Infiltration mit flüssigem Silizium kann erfolgen.

Die heutzutage zum Einsatz gelangenden CMC-Brems scheiben weisen neben einem Kernbereich (Kernlaminat) eine äußere, fast monolithische SiC-Schicht (Oberflächenbereich) auf. Diese Oberflächenschicht wird aus tribologischen Gründen benötigt. Der Kernbereich sollte dagegen CFC-Eigenschaften aufweisen, um ein möglichst quasi duktiler Bruchversagen des Gesamtsystems zu erzielen. Nach dem derzeitigen Entwicklungsstand ist der Schichtaufbau derart, dass ein ausgeprägter Schichtübergang von der monolithischen Oberflächenbereichsstruktur zum CFC-Kernbereich gegeben ist. Hierdurch bedingt ergeben sich starke Unterschiede in den mechanischen und in den thermophysikalischen Eigenschaften. Optisch ist das entsprechende Schichtsystem dadurch erfassbar, dass die monolithische Schicht nicht nur stark rissbehaftet ist, sondern auch im Einsatz zu weiterer Rissbildung neigt.

WO 03/080538

PCT/EP03/03041

3

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zu Grunde, einen Verbundkeramikkörper sowie ein Verfahren zum Herstellen eines solchen der eingangs genannten Art so weiterzubilden, dass der Verbundkeramikkörper ein gutes Langzeitverhalten zeigt und insbesondere eine geringere Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche aufweist. Gleichzeitig sollen jedoch weitgehend die Vorteile des bekannten getrennten Schichtaufbaus in Bezug auf die reibfeste äußere monolithische SiC-Schicht und die Duktilität im Kernbereich beibehalten werden.

Erfindungsgemäß wird das Problem durch einen Verbundkeramikkörper der zuvor beschriebenen Art im Wesentlichen dadurch gelöst, dass der Verbundkörper aus einem faserverstärkten Kohlenstoffkörper besteht, dass die Fasern im Kernbereich länger als im Oberflächenbereich sind, dass die Fasern im Oberflächenbereich eine geringere Filamentenzahl als im Kernbereich aufweisen und/oder dass der Kohlenstoffkörper im Oberflächenbereich eine größere Porosität als im Kernbereich aufweist und dass der Verbundkeramikkörper SiC derart enthält, dass innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich hinein der Anteil des SiC sich stetig oder im Wesentlichen stetig ändert. Insbesondere ist der Verbundkeramikkörper in Bezug auf den SiC-Anteil derart stetig graduiert, dass der Kernbereich duktile Eigenschaften und der Oberflächenbereich monolithische SiC-Schicht- bzw. Si/SiC-Schichteigenschaften aufweist.

Dabei sollte der Oberflächenbereich im Wesentlichen folgende Anteile aufweisen:

- SiC in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-%,
- freies Si in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 30 Gew.-%,
- Kohlenstoff in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 80 Gew.-%,
- Si_3N_4 in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-% und/oder
- B_4C in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.

Demgegenüber sollte der Kernbereich Anteile aufweisen von:

- SiC in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 70 Gew.-%,
- freies Silicium in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 30 Gew.-%,

WO 03/080538

PCT/EP03/03041

4

- Kohlenstoff in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-% und/oder
- B_4C in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.

Insbesondere sollte der Verbundkeramikkörper als Verstärkungsfasern enthalten Kohlenstofffasern und/oder Graphitfasern und/oder SiC-Fasern bei Verwendung eines Gewebes, eines Geleges, eines Filzes, eines Flieses oder eines Papiers als kohlenstoffhaltiges Ausgangsmaterial, Kurzfasern im Längenbereich von in etwa 1 mm bis in etwa 60 mm.

Auch können Preformen zur Herstellung der Verbundkeramik benutzt werden, die Kohlenstoff enthalten oder denen ein Kohlenstoffspender zugegeben ist, wobei die Preform mit einem pyrolysierbaren Bindemittel imprägniert ist, wobei drei- oder mehr dimensionale Preforms und Preforms in TFP-Technik (Tailored-Fibre-Placement) für das RTM-Verfahren (Resin-Transfer-Molding) oder Pressverfahren benutzt werden können. Unter „mehrdimensional“ werden Preforms mit mehr als 3 Verstärkungsrichtungen gemeint.

In weiterer Ausgestaltung der Erfindung ist vorgesehen, dass der Verbundkeramikkörper durch Pyrolysieren und Keramisieren eines faserhaltigen Kohlenstoffkörpers hergestellt ist, wobei die Fasern im Kernbereich länger als im Oberflächenbereich sind. Ferner können die Fasern mit geringerer Filamentenzahl im Oberflächenbereich als im Kernbereich sein.

Es kann auch vorgesehen sein, dass der Kohlenstoffkörper eine offene Porosität derart aufweist, dass das Porenvolumen im Oberflächenbereich größer als im Kernbereich ist. Insbesondere weist der Kohlenstoffkörper Additive derart auf, die unterschiedliche Kohlenstoffausbeute zeigen, wobei die Kohlenstoffausbeute im Oberflächenbereich geringer als im Kernbereich ist. Als Additive kommen Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen oder Elastomere wie Silikonkautschuk oder Duromere wie niedrigvernetzte Epoxid-Harze oder Naturstoffe wie Sägemehle in Frage. Eine Einstellung der Porosität kann auch durch Korngrößenverteilung der eingesetzten Additive wie Kohlenstoffe, Graphite, SiC-Pulver, Si-Pulver, B_4C -Pulver erfolgen.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird eine Verbundkeramik zur Verfügung gestellt, deren SiC-Gehalt vom Kernbereich zum Oberflächenbereich hin fließend zunimmt. Es

WO 03/080538

PC1/EP03/03041

erfolgt eine Gradierung des SiC-Gehaltes bzw. Si/SiC-Gehalts mit der Folge, dass der nach dem Stand der Technik unstetige Übergang zwischen Kernbereich, der duktile Eigenschaften aufweist, und Oberflächenbereich, der bevorzugterweise monolithische SiC-Schicht-Eigenschaften besitzt, unterbunden wird. Hierdurch bedingt ist eine geringere Neigung zur Rissbildung an der Oberfläche, ein besseres Langzeitverhalten und somit auch ein besseres Lebensdauerverhalten erzielbar. Dabei erfolgt der Aufbau der Verbundkeramik derart, dass der Übergang von der monolithischen oder fast monolithischen SiC-Oberflächenstruktur über mehrere Stufen in eine CFC-dominierte CMC-Kernstruktur realisiert ist. Man verändert folglich die Werkstoffzusammensetzung von einer monolithischen oder fast monolithischen Zusammensetzung zu einem faserverstärkten Verbundwerkstoff.

Ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundkeramikkörpers, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiziert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird, zeichnet sich dadurch aus, dass vor der Infiltration des Kohlenstoffkörpers mit Si dieser durch verschiedene Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentenanzahl und/oder gezielter Einstellung der Porosität derart strukturiert wird, dass der SiC-Gehalt des Verbundkeramikkörpers vom Innenbereich des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich stetig oder im Wesentlichen stetig zunimmt.

Erfindungsgemäß erfolgt eine Strukturierung des Kohlenstoffkörpers durch Auswahl von verschiedenen Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentanzahl und/oder gezielte Einstellung der Porosität.

Die Porosität kann durch Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute eingestellt werden. Auch können Additive verwendet werden, deren Kohlenstoffausbeute im Oberflächenbereich geringer als im Kernbereich ist. Durch Korngrößenverteilung der Additive kann gleichfalls die Porosität im gewünschten Umfang derart eingestellt werden, dass sich im Oberflächenbereich eine quasi monolithische SiC-Struktur und im Kernbereich ein CFC-dominanter Werkstoff ergibt.

WO 03/080538

PCI/EP03/03041

Gleiche Möglichkeiten bieten gezielt einstellbare Verfahrensparameter bei der Pyrolyse.

Durch die erfindungsgemäße Lehre wird eine Verbundkeramik zur Verfügung gestellt, die insbesondere für Bremsscheiben, Bremsbeläge, Kupplungen, Kupplungsscheiben, Lagerwerkstoffe, Dicht- und Gleitringe, Chargierhilfsmittel für Ofen- und Anlagenbau zum Einsatz gelangen kann. Dabei weist die Verbundkeramik einen Schichtaufbau derart auf, dass der SiC-Gehalt vom innen nach außen quasi fließend zunimmt. Eine entsprechende Gradierung kann auch in Bezug auf B_4C oder Si_3N_4 eingestellt werden.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich nicht nur aus den Ansprüchen, den diesen zu entnehmenden Merkmalen, sondern auch aus der nachfolgenden Beschreibung von Beispielen.

Beispiel 1

Herstellung einer Kupplungsscheibe mit gradiertem Aufbau:

Einsatz eines Gewebes mit geringem Flächengewicht, wobei 30 Einzellagen Verwendung finden.

Die äußeren 4 Gewebelagen werden mittels einer Sprühbeschichtung mit einem Holzmehl und einem Phenolharzbinder und Ethanol belegt. Der Gewichtsanteil von Holzmehl, Phenolharzbinder und Ethanol beträgt 20% bezogen auf das Faserflächengewicht. Die nächsten 4 Gewebelagen werden analog mit einem Gewichtsanteil von 15% versehen. Die nächsten 4 Lagen werden mit einem Gewichtsanteil von 10%, die nächsten 4 Lagen mit einem Gewichtsanteil von 7%, die nächsten 4 Lagen mit einem Gewichtsanteil von 3% versehen. Die inneren 10 Lagen werden nicht behandelt.

Alle Lagen werden entsprechend des Gradierungsverlaufes in ein RTM-Gesenk eingelegt, mit Phenolharz infiltriert und ausgehärtet. Anschließend erfolgt die Carbonisierung. Aus diesem Halbzeug wird ein Ring mit Aufmaß bearbeitet und anschließend siliziert. Das silizierte Bauteil weist nach diesem Prozeß eine nahezu fließende Gradierung (nahezu fließender sich ändernder SiC-Anteil) auf, wobei der Oberflächenbereich folgende Zusam-

WO 03/080538

PCT/EP03/03041

7

mensetzung aufweist: 8% Si, 75% SiC und 17% C, während der Innenbereich wie folgt zusammengesetzt ist: 3% Si, 33% SiC und 64% C.

Schroffe Übergänge sind nicht mehr ersichtlich und die Rißbildung im Oberflächenbereich wird weitestgehend vermieden.

Beispiel 2

Herstellung eines Bremsbelages für industrielle Anwendungen mit gradiertem Aufbau:

Zur Herstellung werden Kohlenstoffkurzfasern der Länge 3, 6, 9 und 12 mm eingesetzt. Die Fasern werden in ihrer jeweiligen Länge mit einem kohlenstoffhaltigen Füller, einem Phenolharz und Ethanol versetzt und mittels einer Mischungsaufbereitung zu einem Compound verarbeitet. Die Abmischung hat folgende Zusammensetzung: 40 Vol. % - C-Faser, 30 Vol. % - Kohlenstofffüller und 30 Vol. % Phenolharz.

Das getrocknete Compound wird zur Herstellung des Belages mittels Füllvorrichtung in folgender Reihenfolge in das Pressgesenk eingebracht (je nach Einsatzfall und Befestigung des Belages kann die Gradierung symmetrisch als auch unsymmetrisch zur Mittenachse erfolgen):

10 Gew.-% - mit 3 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit Mischung 50 : 50 von 3 mm und 6 mm - C-Faser

5 Gew.-% - mit 6 mm C-Faser

5 Gew.-% - Mischung 50 : 50 von 6 mm und 9 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit 9 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit Mischung 50 : 50 von 9 mm und 12 mm C-Faser

15 Gew.-% - mit 12 mm C-Faser

15 Gew.-% - mit 12 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit Mischung 50 : 50 von 9 mm und 12 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit 9 mm C-Faser

5 Gew.-% - Mischung 50 : 50 von 6 mm und 9 mm C-Faser

WO 03/080538

PCT/EP03/03041

8

5 Gew.-% - mit 6 mm C-Faser

5 Gew.-% - mit Mischung 50 : 50 von 3 mm und 6 mm - C-Faser

10 Gew.-% - mit 3 mm C-Faser

Nach der Carbonisierung und Silizierung konnte folgende Gradierung festgestellt werden:

Der oberflächennahe Bereich besteht aus 85% SiC, 4% Si und 11% C, während der Innenbereich aus 38% SiC, 3% Si und 59% C besteht. Die entstandene Gradierung ist fließend und der Belag zeigt nach der Herstellung sehr wenig Risse im Bereich der Oberfläche.

Weitere Einzelheiten, Vorteile und Merkmale ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

In der einzigen Figur ist rein schematisch das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines Verbundkeramikkörpers insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil dargestellt. Dabei können eine oder mehrere Preformen 10 unmittelbar oder Ausgangsprodukte 12 wie Kohlenstofffasern mit einem kohlenstoffhaltigen Füller sowie Bindemittel und z. B. Ethanol nach ihrem Mischen 14 in eine Form wie RTM-Gesenk eingebracht werden (Schritt 16). Die Preform bzw. Preformen, die auch Gewebelagen einschließen, können vor oder nach dem Einbringen in die Form mit einem Bindemittel imprägniert werden. Auch das Hinzufügen von weiteren Additiven ist möglich. Ferner werden die Ausgangsstoffe derart angeordnet bzw. mit Additiven versetzt, dass sich im herzustellenden Keramikkörper eine quasi fließende bzw. vielstufige Änderung des SiC-Gehalts derart ergibt, dass der Außenbereich Eigenschaften einer monolithischen oder in etwa monolithischen SiC-Schicht aufweist, der Kern jedoch eine CFC-dominierte CMC-Struktur.

In einem folgenden Verfahrensschritt 18 erfolgt das Pressen zu einer gewünschten Geometrie, um sodann in einem Verfahrensschritt 20 den aus der Form genommenen Körper zu pyrolysieren, d. h. zu karbonisieren bzw. graphitieren.

WO 03/080538

PAT/EP03/03041

Das Karbonisieren kann in einem Temperaturbereich zwischen 500 °C und 1450 °C, insbesondere zwischen 900 °C und 1200 °C und das Graphitieren in einem Temperaturbereich zwischen 1500 °C und 3000 °C, insbesondere zwischen 1800 °C und 2500 °C erfolgen. Anschließend wird der Kohlenstoffkörper siliziert, wobei der Kohlenstoffkörper in ein mit Silizium gefülltes Behältnis eingebracht und über einen Zeitraum von z. B. 1 bis 7 Stunden einer Temperatur im Bereich von in etwa 1450 °C bis 1700 °C ausgesetzt wird (Verfahrensschritt 22). Der so hergestellte Verbundkeramikkörper kann sodann gegebenenfalls bearbeitet werden (Verfahrensschritt 24), um eine gewünschte Endgeometrie zu erzielen. Alternativ oder ergänzend besteht die Möglichkeit, den Körper vor dem Silizieren zu bearbeiten.

Das Silizieren kann auch abweichend zu dem zuvor beschriebenen Verfahren wie folgt durchgeführt werden. So ist ein Druck-/Vakuum-Prozess in einer Siliziumschmelze bei einer Temperatur zwischen in etwa 1450 °C bis in etwa 2000 °C möglich. Auch ein Schlickerverfahren mit siliziumhaltigem Schlicker, der vorher aufgebracht wird, ist möglich. Auch kann ein Docht- oder Kapillarverfahren zur Anwendung gelangen, bei dem poröse Döchte in Kontakt mit dem Kohlenstoffkörper und siliziumbefülltem Behältnis stehen.

Entsprechend hergestellte Verbundkeramikkörper zeigen den Vorteil, dass vom Kernbereich in Richtung des Oberflächenbereichs ein quasi fließend sich ändernder SiC-Gehalt erreichbar ist, wobei der Kernbereich die Eigenschaften eines CFC-dominanten Werkstoffes aufweist und der Oberflächenbereich die einer monolithischen oder fortmonolithischer SiC-Struktur.

Die zuvor erläuterten und insbesondere den Beispielen zu entnehmenden Verfahrensschritte sind losgelöst von vorausgehenden Schritten schutzbegründend. Auch sind angegebenen Zahlenwerte rein beispielhaft und nicht schutzeinschränkend.

WO 03/080538

CT/EP03/03041

PatentansprücheVerbundkeramikkörper sowie Verfahren zum Herstellen eines solchen

1. Verbundkeramikkörper, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, umfassend faserverstärkten kohlenstoffhaltigen Kernbereich sowie SiC enthaltenden Oberflächenbereich,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkörper aus einem faserverstärkten Kohlenstoffkörper besteht, dass die Fasern im Kernbereich länger als im Oberflächenbereich sind, dass die Fasern im Oberflächenbereich eine geringere Filamentenanzahl als im Kernbereich aufweisen und/oder dass der Kohlenstoffkörper im Oberflächenbereich eine größere Porosität als im Kernbereich aufweist und dass der Verbundkeramikkörper SiC derart enthält, dass innerhalb des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich hinein der Anteil des SiC stetig oder im Wesentlichen stetig ändert.
2. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Verbundkeramikkörper in Bezug auf den SiC-Anteil derart fließend gradiert ist, dass der Kernbereich duktile Eigenschaften und der Oberflächenbereich monolithische SiC-Schicht- bzw. Si/SiC-Schichteigenschaften aufweist.
3. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Einstellung der Porosität der Kohlenstoffkörper Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute enthält.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

WO 03/080538

PCJ/EP03/03041

11

4. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass Additive Thermoplaste mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute sind.
5. Verbundkeramikkörper nach Anspruch 3 oder 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass Additive Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen und/oder Elastomere wie Silikonkautschuk und/oder Diomere wie niedrigvernetzte Epoxidharze und/oder Naturstoffe wie Sägemehl sind.
6. Verbundkeramikkörper nach zumindest einem der Ansprüche 3-5,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Porosität durch Korngrößenverteilung der eingesetzten Additive wie Kohlenstoffe und/oder Graphite und/oder SiC-Pulver und/oder Si-Pulver und/oder B₄C-Pulver eingestellt ist.
7. Verbundkeramikkörper nach zumindest Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Oberflächenbereich des Verbundkeramikkörpers enthält SiC zwischen in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-%, freies Si zwischen in etwa 0 Gew.-% und in etwa 30 Gew.-%, Kohlenstoff zwischen in etwa 0 Gew.-% und in etwa 80 Gew.-%, Si₃N₄ zwischen in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-% und/oder B₄C zwischen in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.
8. Verbundkeramikkörper nach zumindest Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Kernbereich des Verbundkeramikkörpers enthält SiC zwischen in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 70 Gew.-%, freies Si in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 30 Gew.-%, Kohlenstoff zwischen in etwa 20 Gew.-% bis in etwa 100 Gew.-% und/oder B₄C in etwa 0 Gew.-% bis in etwa 20 Gew.-%.

WO 03/080538

PCT/EP03/03041

12

9. Verfahren zur Herstellung eines faserverstärkten Verbundkeramikkörpers, insbesondere bestimmt für ein tribologisches Bauteil wie Bremsscheibe, wobei ein Fasern enthaltender Kohlenstoffkörper mit gegebenenfalls gewünschter Porosität bereitgestellt wird, der Kohlenstoffkörper mit Silizium infiltriert und durch Einleiten einer chemischen Reaktion unter Bildung von SiC der Körper keramisiert wird, dadurch gekennzeichnet, dass vor der Infiltration des Kohlenstoffkörpers mit Si dieser durch verschiedene Faserlängen und/oder Fasern unterschiedlicher Filamentenanzahl und/oder gezielter Einstellung der Porosität derart strukturiert wird, dass der SiC-Gehalt des Verbundkeramikkörpers vom Innenbereich des Kernbereichs ausgehend bis in den Oberflächenbereich stetig oder im Wesentlichen stetig zunimmt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Fasern mit im Kernbereich größerer Länge als im Oberflächenbereich verwendet werden.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass Fasern mit geringerer Filamentenanzahl im Oberflächenbereich als im Kernbereich verwendet werden.
12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Porosität durch Additive mit unterschiedlicher Kohlenstoffausbeute eingestellt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 9 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass im Oberflächenbereich Additive verwendet werden, deren Kohlenstoffausbeute geringer als im Kernbereich ist.

WO 03/080538

PC1/EP03/03041

13

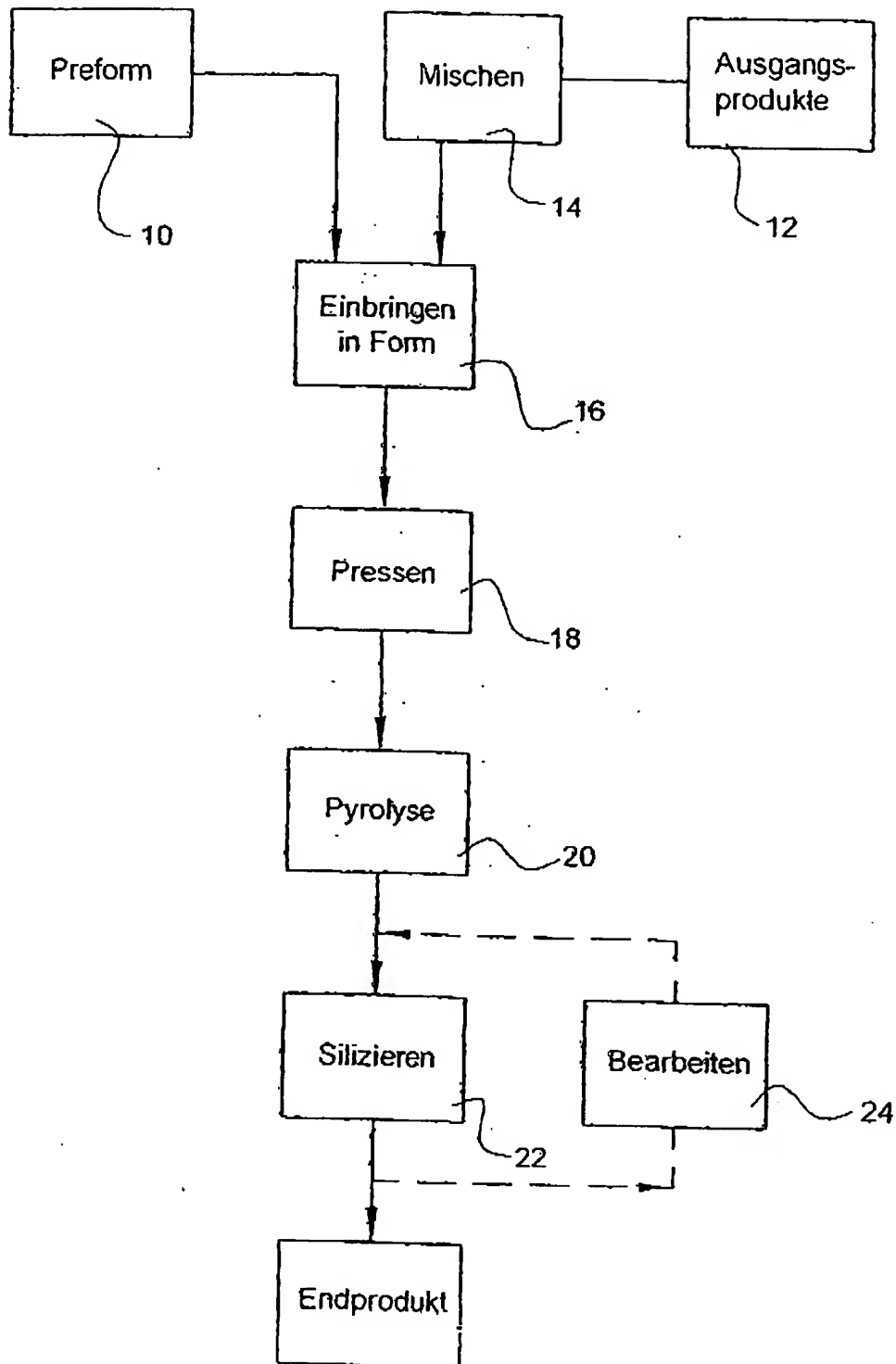
14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9, 12 oder 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Porosität durch Korngrößenverteilung der Additive eingestellt wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9, 12, 13 oder 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Additive Thermoplaste wie Polyethylen oder Propylen und/oder Elastomere wie Silikonkautschuk und/oder Duomere wie niedrigvernetzte Epoxidharze und/oder Naturstoffe wie Sägemehl verwendet werden.
16. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9, 12, 13, 14 oder 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Additive solche mit unterschiedlicher Korngrößenverteilung wie Kohlenstoffe und/oder Graphite und/oder SiC-Pulver und/oder Si-Pulver und/oder B₄C-Pulver verwendet werden.
17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 16 zur Herstellung eines tribologischen Bauteils, insbesondere in Form einer Kupplungsscheibe,
dadurch gekennzeichnet,
dass ein aus Einzellagen bestehendes Gewebe verwendet wird, dass äußere Gewebelagen mittels einer Sprühbeschichtung aus einem Mehl eines nachwachsenden Rohstoffs wie Holz und einem Bindemittel belegt werden, dass nachfolgende Gewebelagen entsprechend sprühbeschichtet werden, wobei der Gewichtsanteil der durch die Sprühbeschichtung aufgetragenen Materialien von gemeinsam sprühbeschichteten Gewebelagen von außen nach innen abnimmt.
18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Lagen entsprechend durch die Sprühbeschichtung erzielten Gradierungsverlaufs in eine Form wie RTM-Gesenk eingelegt, mit einem Harz infiltriert und sodann ausgehärtet werden.

WO 03/080538

PCT/EP03/03041

14

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18,
dadurch gekennzeichnet,
dass nach dem Aushärten ein Carbonisieren, sodann ein Bearbeiten und schließlich ein Silizieren erfolgt.
20. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 9 bis 20,
dadurch gekennzeichnet,
dass zur Herstellung des Verbundkeramikkörpers eine oder mehrere Preformen verwendet werden.



BESTÄTIGUNGSKOPIE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.